

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-82602

(P2000-82602A)

(43)公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 C	7/02	H 01 C	7/02
C 08 K	3/00	C 08 K	3/00
	5/00		5/00
	5/5425		5/54
	9/00		9/00
			D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-20599

(22)出願日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(31)優先権主張番号 特願平10-193691

(32)優先日 平成10年6月24日 (1998.6.24)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 繁田 徳彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(72)発明者 吉成 由紀江

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ

ーディーケイ株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機質正特性サーミスタおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 十分低い室温抵抗が得られ、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、100°C未満で動作し、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供する。

【解決手段】 本発明の有機質正特性サーミスタは、熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含み、これらを混練した後、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含み、

これらの混合物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理した有機質正特性サーミスタ。

【請求項2】 前記低分子有機化合物の重量平均分子量が1,000以下である請求項1の有機質正特性サーミスタ。

【請求項3】 前記低分子有機化合物が石油系ワックスである請求項1または2の有機質正特性サーミスタ。

【請求項4】 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている請求項1～3のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項5】 前記熱可塑性高分子マトリックスがポリオレフィンである請求項1～4のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項6】 前記ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである請求項5の有機質正特性サーミスタ。

【請求項7】 前記高密度ポリエチレンのメルトフロー率が3.0g/10min以下である請求項6の有機質正特性サーミスタ。

【請求項8】 前記シラン系カップリング剤がビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシランである請求項1～7のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項9】 動作温度が100°C未満である請求項1～8のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

【請求項10】 熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を混練し、この混練物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理して請求項1～9のいずれかの有機質正特性サーミスタを得る有機質正特性サーミスタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、温度センサーや過電流保護素子として用いられ、温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC(positive temperature coefficient of resistivity)特性を有する有機質正特性サーミスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】結晶性の高分子に導電性粒子を分散させた有機質正特性サーミスタはこの分野では公知であり、米国特許第3,243,753号明細書および同第3,351,882号明細書等に開示されている。抵抗値の増大は、結晶性高分子が融解に伴って膨張し、導電性微粒子の導電経路を切断するためと考えられている。

【0003】有機質正特性サーミスタは、自己制御型発

熱体、過電流保護素子、温度センサー等に利用することができます。これらに要求される特性としては、非動作時の室温抵抗値が十分低いこと、室温抵抗値と動作時の抵抗値の変化率が十分大きいこと、繰り返し動作による抵抗値の変化が小さいことが挙げられる。

【0004】こうした要求特性を満足させるために、高分子マトリックス中にワックス等の低分子有機化合物を含有させることができると提案されている。このような有機質正特性サーミスタとしては、例えば、ポリイソブチレン/バラフィンワックス/カーボンブラック系(F.Bueche,J.Appl.Phys.,44,532,1973)、スチレン-ブタジエンラバー/バラフィンワックス/カーボンブラック系(F.Bueche,J.Polymer Sci.,11,1319,1973)、低密度ポリエチレン/バラフィンワックス/カーボンブラック系(K.Ohe et al.,Jpn.J.Appl.Phys.,10,99,1971)がある。また、特公昭62-16523号、特公平7-109786号、同7-48396号、特開昭62-51184号、同62-51185号、同62-51186号、同62-51187号、特開平1-231284号、同3-132001号、同9-27383号、同9-69410号の各公報にも低分子有機化合物を使った有機質正特性サーミスタを用いた自己温度制御発熱体、限流素子等が開示されている。これらの場合は低分子有機化合物の融解により抵抗値が増大すると考えられる。

【0005】したがって、低分子有機化合物を用いるときの利点は、一般に高分子に比べて結晶化度が高いため、昇温により抵抗が増大する際の立ち上がりが急峻になることが挙げられる。また、高分子は過冷却状態を取りやすいため、通常、昇温時に抵抗値が増大する温度より降温時に抵抗値が減少する温度の方が低くなるようなヒステリシスを示すが、低分子有機化合物を用いることでこのヒステリシスを抑えることができる。さらには、融点の異なる低分子有機化合物を用いれば、抵抗が増大する温度(動作温度)を簡単に制御できる。高分子の場合、分子量や結晶化度の違い、また、コモノマーと共に重合することによって融点が変化し、動作温度を変化させることができるが、その際、結晶状態の変化を伴うため十分なPTC特性が得られないことがある。これは、特に100°C未満に動作温度を設定するときに、より顕著になる傾向がある。

【0006】上記文献の中で、Jpn.J.Appl.Phys.,10,99,1971には、比抵抗値( $\Omega \text{ cm}$ )が10<sup>8</sup>倍増加した例が示されている。しかし、室温での比抵抗値は10<sup>4</sup> $\Omega \text{ cm}$ で非常に高く、特に過電流保護素子や温度センサーに使うには実用的ではない。また、他の文献における抵抗値( $\Omega$ )あるいは比抵抗値( $\Omega \text{ cm}$ )の増加は、いずれも10倍以下から10<sup>4</sup>倍程度の範囲にあり、室温抵抗も十分低いものではない。

【0007】一方、上記のものも含め、従来の有機質正特性サーミスタでは導電性粒子としてカーボンブラックや黒鉛が多く用いられてきたが、初期抵抗値を下げるた

めカーボンブラックの充填量を多くしたときに十分な抵抗変化率が得られず、低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立できないという欠点があった。また、一般の金属粒子を導電性粒子に用いた例もあるが、同じように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させることは困難であった。

【0008】上記の欠点を解決する方法として、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いる方法が特開平5-47503号公報に開示されている。より具体的には、結晶性の高分子としてポリフッ化ビニリデンを用い、スパイク状の突起を有する導電性粒子としてはスパイク状Nイバウダーを用いたものが開示されている。また、米国特許第5378407号明細書にも、スパイク状の突起を有するフィラメント形状のNイと、ポリオレフィン、オレフィン系コポリマー、あるいはフルオロポリマーとを用いたものが開示されている。

【0009】これらのものでは、低い初期抵抗と大きな抵抗変化を両立させる効果は向上するものの、ヒステリシスの点が不十分であり、特に温度センサーのような用途には適さない。しかも、これらのものは、動作温度は100°C以上である。動作温度が60~90°Cのものもあるが、これらは繰り返し動作による特性が不安定であり、実用的でない。2次電池、電気毛布、便座、車両用シート用のヒーター等の保護素子としての用途を考えた場合、100°C以上の動作温度では人体への危険性が大きい。人体に対しての安全性を考えると、動作温度は100°C未満であることが必要である。また、最近、有機質正特性サーミスタは、携帯電話、パソコン等の過電流保護素子としての需要が高いが、その使用温度は通常40~90°C程度であり、この面からも動作温度が40°C以上100°C未満のサーミスタが求められている。

【0010】以上のとおり、動作温度100°C未満で良好な特性を示し、特性の安定な有機正特性サーミスタは、現在のところ得られていない。

【0011】本発明者らは、特願平9-350108号公報において、熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含む有機質正特性サーミスタを提案している。このものは、室温比抵抗が $8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 以下で十分低く、動作時と非動作時の抵抗変化率が10桁以上と大きく、さらには、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さい。しかも、その動作温度は40°C以上100°C未満である。

【0012】しかし、このサーミスタは、特性安定性が不十分であり、特に高温高湿下では抵抗が顕著に増加する。これは、低分子有機化合物の低い融点と低い溶融粘度とに起因し、動作時に溶融-凝固を繰り返すうちに動作部の低分子有機化合物の偏析等が起こり、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の分散状態が変化したりして特性が劣化すると思われる。このような特性安定性の問題は、低分子有機化合物を動作物

質にする上で重要な問題である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、十分低い室温抵抗が得られ、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、100°C未満で動作し、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供することである。

【0014】

10 【課題を解決するための手段】このような目的は、下記の本発明により達成される。

(1) 熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含み、これらの混合物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理した有機質正特性サーミスタ。

(2) 前記低分子有機化合物の重量平均分子量が1,000以下である上記(1)の有機質正特性サーミスタ。

(3) 前記低分子有機化合物が石油系ワックスである上記(1)または(2)の有機質正特性サーミスタ。

(4) 前記スパイク状の突起を有する導電性粒子が鎖状に連なっている上記(1)~(3)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(5) 前記熱可塑性高分子マトリックスがポリオレフィンである上記(1)~(4)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(6) 前記ポリオレフィンが高密度ポリエチレンである上記(5)の有機質正特性サーミスタ。

(7) 前記高密度ポリエチレンのメルトフローレートが3.0 g/10 min以下である上記(6)の有機質正特性サーミスタ。

(8) 前記シラン系カップリング剤がビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシランである上記(1)~(7)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(9) 動作温度が100°C未満である上記(1)~(8)のいずれかの有機質正特性サーミスタ。

(10) 熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を混練し、この混練物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理して上記(1)~(9)のいずれかの有機質正特性サーミスタを得る有機質正特性サーミスタの製造方法。

【0015】

【作用】本発明の有機質正特性サーミスタは、熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含み、これらの混合物を、ビニル基または(メ

タ) アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理したものである。

【0016】本発明では、スパイク状の突起を有する導電性粒子を用いることで、その形状のためトンネル電流が流れやすくなり、球状の導電性粒子と比較して低い室温抵抗が得られる。また、導電性粒子間の間隔が球状のものに比べて大きいため、動作時には大きな抵抗変化が得られる。

【0017】また、熱可塑性高分子マトリックス、好ましくはポリオレフィンに低分子有機化合物を含有させ、この低分子有機化合物の融解により温度上昇とともに抵抗値が増大するPTC特性を発現させているので、高分子マトリックスのみを用いる場合に比べて温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さくなる。また、高分子の融点変化を利用して動作温度を調整する場合に比べ、融点の異なる低分子有機化合物を用いることなどにより容易に動作温度を調整することができる。しかも、本発明では、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物を動作物質に用いることによって、動作温度を100°C未満にしている。

【0018】そして、熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子の混合物を、ビニル基または(メタ)アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤

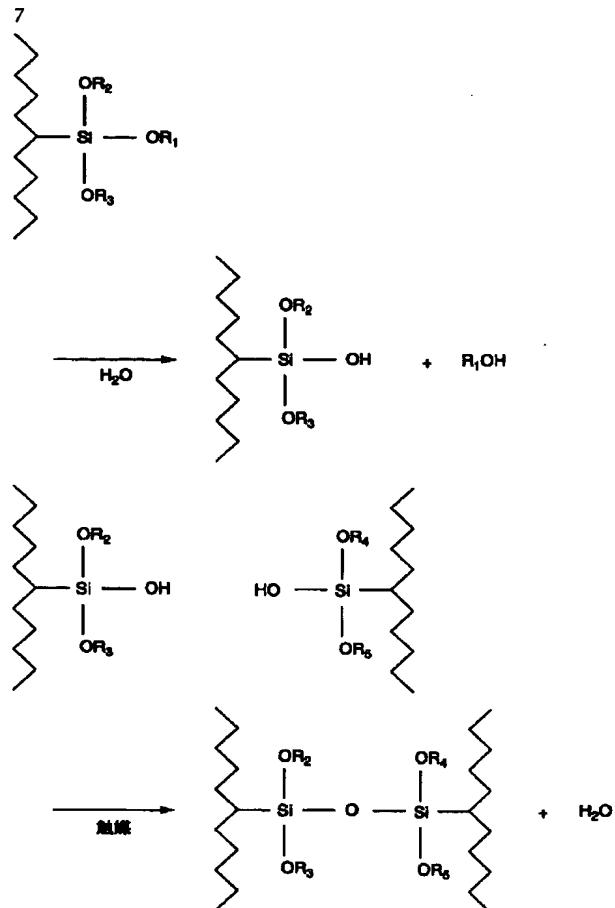
で架橋処理することにより、保存時、繰り返し動作時の特性安定性が著しく向上する。

【0019】高分子マトリックスと低分子有機化合物とを架橋構造にすることにより、高分子マトリックスで形状を保持し、動作時に溶融-凝固を繰り返す低分子有機化合物の凝集、偏析を抑制し、有機質正特性サーミスターの特性安定性が向上すると考えられる。また、カップリング剤は、上記の有機マトリックスの架橋だけではなく、有機-無機材料の間に化学結合を形成し、その界面の改質に大きな効果を示すと考えられている。熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の混合物をシラン系カップリング剤で処理することにより、高分子マトリックス-導電性粒子の界面、低分子有機化合物-導電性粒子の界面、高分子マトリックス-金属電極の界面、低分子有機化合物-金属電極の界面を強固にし、さらに特性の安定向上に寄与していると考えられる。

【0020】本発明では、カップリング剤は、炭素の二重結合(C=C)を有する基を介して熱可塑性高分子マトリックスおよび低分子有機化合物にグラフト化され、その後、水の存在下で脱アルコール、脱水縮合により架橋される。その反応式を下記に示す。

【0021】

【化1】



【0022】架橋方法としては、他に、有機過酸化物を用いる化学架橋法、電子線照射による放射線架橋法がある。しかし、化学架橋法は、成形後高分子マトリックスの融点よりもさらに高い温度で熱処理しなければならず、形状を保持するのが難しく、素子が熱劣化してしまう可能性がある。放射線架橋法は、装置が高価であり、しかも、特に素子が厚い場合、内部まで十分に架橋することが難しく、均一な架橋が困難である。

【0023】なお、シラン架橋処理を行うことは既に提案されている。低分子有機化合物を使わない系では、例えば、特開昭59-60904号公報には、ゲル分率が60%以上の水架橋されたシリル変性ポリオレフィン中に、15～50wt%の導電性カーボンが均一に分散している半導電性組成物が開示されている。特開平4-68501号公報には、水架橋されたポリマ、具体的には有機シラン変性ポリマに導電性粉末が分散されているPTC特性を有する抵抗体が開示されている。特開平4-157701号公報には、水架橋されないポリマ（ポリオレフィン系樹脂）と導電性粉末（カーボンブラック）とを混合し、さらに水架橋されるポリマ（活性シラン基を有するポリエチレン）を加えて混合した後、水架橋し

30 たPTC特性を有する抵抗体が開示されている。  
【0024】しかし、これらは低分子有機化合物を含まず、ポリオレフィンが動作物質であり、動作温度が100°C以上で高い。また、導電性粒子にカーボンブラック等を用いているので、室温比抵抗は10<sup>1</sup>Ω cm以上と高く、抵抗変化率は2～5桁程度であり、特性が不十分である。なお、これらの公報では、特性の安定性について全く示唆がない。

40 【0025】また、特公平3-74481号公報には、ポリオレフィン系の結晶性高分子樹脂、シラン系化合物、有機過酸化物、安定剤および導電性粉末、具体的にはカーボンからなる発熱体樹脂組成物が開示されている。安定剤の存在下で結晶性高分子にシラン系化合物を有機過酸化物を用いて化学結合させ、さらに、カーボン表面の官能基と化学結合を形成、または、親和性を向上させてカーボンが偏在し、抵抗が変化することを防止するとともに、シラン系化合物が化学結合することによって電極材料との接着性も向上するので、特性の安定性が高いとされている。特開平4-345785号公報には、結晶性高分子組成物中に導電性粉末を分散させて導電性組成物を調製して架橋し、この架橋物を粉碎してシ

ランカップリング剤で表面処理し、これを結晶性高分子組成物に混合分散した正抵抗温度係数をもつ抵抗体が開示されている。粒子状導電性組成物にシランカップリング剤を塗布することによって、バインダ高分子や金属電極との間に化学結合が形成されるので、結合が強固なものになり、通電時の導電バスの形成と通電発熱による熱膨張に起因する導電性粉体中のクラックの発生の抑制とのため、発熱体の抵抗増大を抑制し、発熱体の寿命を長くすることができるとされている。

【0026】しかし、これらのものはあくまで表面処理を行っているだけであり、特性安定性の向上は小さく、本発明のものの方が長期間にわたって安定した特性が得られる。また、上記の公報ではとともに、実施例に初期の特性が示されておらず、試験による劣化がどれくらいかは不明である。また、導電性粉末としてカーボンを用いており、本発明のように低い初期抵抗と大きな抵抗変化率とを両立させてはいない。また、これらのものも低分子有機化合物を含んでおらず、結晶性高分子樹脂が動作物質であり、動作温度が100°C以上で高い。

【0027】さらには、低分子有機化合物を用いた系でもシラン架橋処理を行うことが提案されている。

【0028】特開平1-231284号公報には、水架橋形ポリオレフィン、具体的には有機シラン変性ポリオレフィンに導電性フィラーと低分子量ポリオレフィンワックスとを配合してなる自己温度制御型発熱体素子が開示されている。特開平9-69410号公報には、水架橋形ポリオレフィン、具体的には有機シラン変性ポリオレフィンに導電性フィラーと低分子量ポリオレフィンワックスとを配合してなる限流素子が開示されている。しかしながら、これらのものは水架橋形ポリオレフィンに低分子量ポリオレフィンワックスを混合しており、本発明のように高分子マトリックスと低分子有機化合物とを架橋構造にしていない。そのため、特性の安定性の向上は非常に小さく、本発明のものほど長期間にわたって高い特性を保てない。なお、これらの公報では、特性の安定性について全く示唆がない。また、特開平9-69410号公報では、導電性フィラーにはカーボンブラック、グラファイト、カーボン繊維、金属粉末（例えば、Ni）が用いられており、スパイク状の突起を有する導電性粒子については言及されていない。そのため、このものは、室温比抵抗は $10^{-1} \sim 10^0 \Omega \text{ cm}$ と低いが、抵抗変化率は3桁以下と小さく、過電流保護素子や温度センサーに用いるのに十分な特性を有していない。特開平1-231284号公報では、導電性フィラーにはカーボンブラックが用いられているため、室温比抵抗は $10^{-1} \sim 10^2 \Omega \text{ cm}$ と高く、抵抗変化率は約3桁と小さく、十分な特性を有していない。また、これらは、有機シラン変性ポリオレフィン、低分子量ポリオレフィンワックスとともに動作物質であり、動作温度も融点100~160°Cのワックスを用いているので本発明のものよりも高

く、100°C未満で動作するものではない。本発明では、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物のみを動作物質としているので、動作温度が100°C未満と低くできる。

#### 【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の有機質正特性サーミスタは、熱可塑性高分子マトリックス、融点が40°C以上100°C未満の低分子有機化合物およびスパイク状の突起を有する導電性粒子を含み、これらの混合物を、ビニル基または（メタ）アクリロイル基と、アルコキシ基とを有するシラン系カップリング剤で架橋処理したものである。

【0030】熱可塑性高分子マトリックスの融点は、動作時の低分子有機化合物の融解による流動、素体の変形等を防ぐため、低分子有機化合物の融点よりも高いことが好ましく、好ましくは30°C以上、より好ましくは30°C以上110°C以下高いことが好ましい。また、熱可塑性高分子マトリックスの融点は、通常70~200°Cであることが好ましい。

【0031】熱可塑性高分子マトリックスは、結晶性でも非晶性でもよく、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリエチルアクリレート等のポリアルキルアクリレート、ポリメチル（メタ）アクリレート等のポリアルキル（メタ）アクリレート等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、これらのコポリマー等のフッ素系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、これらのコポリマー等の塩

素系ポリマーなどのハロゲン系ポリマー、ポリスチレン、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。ポリオレフィンは共重合体であってもよい。具体的には、高密度ポリエチレン〔例えば、商品名ハイゼックス2100JP（三井石油化学製）、商品名Marlex6003（フィリップス社製）等〕、低密度ポリエチレン〔例えば、商品名LC500（日本ポリケム製）、商品名DYNH-1（ユニオンカーバイド社製）等〕、中密度ポリエチレン〔例えば、商品名2604M（ガルフ社製）等〕、エチレン-エチルアクリレートコポリマー〔例えば、商品名DPD6169（ユニオンカーバイド社製）等〕、

エチレン-酢酸コポリマー〔例えば、商品名ノバテックEVALV241（日本ポリケム製）等〕、ポリフッ化ビニリデン〔例えば、商品名Kynar711（エルフ・アトケム社製）等〕、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー〔例えば、商品名KynarADS（エルフ・アトケム社製）等〕などが挙げられる。このような熱可塑性高分子の重量平均分子量Mwは1万~500万程度であることが好ましい。

【0032】熱可塑性高分子マトリックスとしては、ボ

リオレフィンを用いることが好ましく、中でも高密度ポリエチレンを用いることが好ましい。高密度ポリエチレンとは密度が $0.942\text{ g/cm}^3$ 以上のものをいい、数十気圧以下の中・低圧下、遷移金属触媒を用いて配位アニオン重合で製造され、直鎖状である。

【0033】高密度ポリエチレンのASTM D1238で定義されるメルトフローレート(MFR)は、 $3.0\text{ g}/10\text{ min}$ 以下、特に $1.5\text{ g}/10\text{ min}$ 以下が好ましい。MFRがこれより高いと、溶融粘度が低すぎて、特性の安定性に劣る傾向が見られる。MFRの下限は特にないが、通常 $0.1\text{ g}/10\text{ min}$ 程度である。

【0034】本発明の熱可塑性高分子マトリックスは、1種のみを用いても2種以上を併用してもかまわないが、MFR $3.0\text{ g}/10\text{ min}$ 以下の高密度ポリエチレンのみを用いることが好ましい。

【0035】本発明に用いる低分子有機化合物は、分子量1000程度まで、好ましくは200~800の結晶性物質であり、融点mpが $40^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 未満であれば特に制限はないが、常温( $25^\circ\text{C}$ 程度の温度)で固体であるものが好ましい。

【0036】低分子有機化合物としては、ワックス(具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等)、油脂(具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの)などがある。ワックスや油脂の成分は、炭化水素(具体的には、炭素数2以上アルカン系の直鎖炭化水素等)、脂肪酸(具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等)、脂肪酸エステル(具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等)、脂肪酸アミド(具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等)、脂肪族アミン(具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン)、高級アルコール(具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール)などであるが、これら自体を単独で低分子有機化合物として用いることができる。低分子有機化合物としては石油系ワックスが好ましい。

【0037】これらの低分子有機化合物は、市販されており、市販品をそのまま用いることができる。

【0038】本発明では、動作温度が $100^\circ\text{C}$ 未満のサーミスタを目的としているため、低分子有機化合物としては、融点mpが $40^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 未満であるものを用いる。このようなものとしては、パラフィンワックス(例えば、テトラコサン $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ ; mp $49\sim52^\circ\text{C}$ 、ヘキサトリアコンタン $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ; mp $73^\circ\text{C}$ 、商品名HNP-10(日本精蝶社製); mp $75^\circ\text{C}$ 、HN P-3(日本精蝶社製); mp $66^\circ\text{C}$ など)、マイクロクリス

タリンワックス(例えば、商品名Hi-Mic-108 0(日本精蝶社製); mp $83^\circ\text{C}$ 、Hi-Mic-104 45(日本精蝶社製); mp $70^\circ\text{C}$ 、Hi-Mic-204 45(日本精蝶社製); mp $64^\circ\text{C}$ 、Hi-Mic-304 90(日本精蝶社製); mp $89^\circ\text{C}$ 、セラッタ104(日本石油精製社製); mp $96^\circ\text{C}$ 、155マイクロワックス(日本石油精製社製); mp $70^\circ\text{C}$ など)、脂肪酸(例えば、ベヘン酸(日本精化製); mp $81^\circ\text{C}$ 、ステアリン酸(日本精化製); mp $72^\circ\text{C}$ 、パルミチン酸(日本精化製); mp $64^\circ\text{C}$ など)、脂肪酸エステル(例えば、アラキン酸メチルエステル(東京化成製); mp $48^\circ\text{C}$ など)、脂肪酸アミド(例えば、オレイン酸アミド(日本精化製); mp $76^\circ\text{C}$ )などがある。また、パラフィンワックスに樹脂類を配合した配合ワックスやこの配合ワックスにマイクロクリスタリンワックスを混合したものであって融点を $40^\circ\text{C}$ 以上 $100^\circ\text{C}$ 未満にしたものも好ましく用いることができる。

【0039】低分子有機化合物は、動作温度等によって1種あるいは2種以上を選択して用いることができる。

【0040】本発明に用いるスパイク状の突起を有する導電性粒子は、1個、1個が鋭利な突起をもつ一次粒子から形成されており、粒径の $1/3\sim1/50$ の高さの円錐状のスパイク状の突起が1個の粒子に複数(通常10~500個)存在するものである。その材質は金属、特にNi等が好ましい。

【0041】このような導電性粒子は、1個、1個が個別に存在する粉体であってもよいが、一次粒子が $10\sim1000$ 個程度鎖状に連なり二次粒子を形成していることが好ましい。鎖状のものには、一部一次粒子が存在してもよい。前者の例としては、スパイク状の突起をもつ球状のニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 123ニッケルパウダ(インコ社製)として市販されており、その平均粒径は $3\sim7\mu\text{m}$ 程度、見かけの密度は $1.8\sim2.7\text{ g/cm}^3$ 程度、比表面積は $0.34\sim0.44\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0042】また、好ましく用いられる後者の例としては、フィラメント状ニッケルパウダがあり、商品名INCO Type 210、255、270、287ニッケルパウダ(インコ社製)として市販されており、このうちINCO Type 255、270、287が好ましい。そして、その一次粒子の平均粒径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.5$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下程度である。これらのうち、一次粒子の平均粒径は $1.0$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下が最も好ましく、これに平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 未満のものを $50\%$ 以下混合してもよい。また、見かけの密度は $0.3\sim1.0\text{ g/cm}^3$ 程度、比表面積は $0.4\sim2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。

【0043】なお、この場合の平均粒径はフィッシュ・サブシーブ法で測定したものである。

【0044】このような導電性粒子については、特開平

5-47503号公報、米国特許第5378407号明細書に記載されている。

【0045】また、導電性粒子として、スパイク状の突起を有する導電性粒子の他に、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、金属被覆カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、金属被覆炭素繊維等の炭素系導電性粒子、球状、フレーク状、繊維状等の金属粒子、異種金属被覆金属（銀コートニッケル等）粒子、炭化タングステン、窒化チタン、窒化ジルコニウム、炭化チタン、ホウ化チタン、ケイ化モリブデン等のセラミック系導電性粒子、また、特開平8-31554号、同9-27383号公報に記載されている導電性チタン酸カリウムウィスカー等を添加してもよい。このような導電性粒子は、スパイク状の突起を有する導電性粒子の25重量%以下とすることが好ましい。

【0046】本発明における熱可塑性高分子マトリックスと低分子有機化合物の混合比は、重量比で、熱可塑性高分子1に対して低分子有機化合物0.2～4倍であることが好ましい。この混合比が小さくなつて低分子有機化合物の量が少なくなると、抵抗変化率が十分得られにくくなる。反対に大きくなつて低分子有機化合物の量が多くなると、低分子化合物が溶融する際に素体が大きく変形する他、導電性粒子との混合が困難になる。導電性粒子は、高分子マトリックスと低分子有機化合物の合計重量の2～5倍とすることが好ましい。この混合比が小さくなつて導電性粒子の量が少なくなると、非動作時の室温抵抗を十分低くすることができなくなつてくる。反対に導電性粒子の量が多くなると、大きな抵抗変化率が得られにくくなり、また、均一な混合が困難になつて再現性ある抵抗値が得られにくくなる。

【0047】混練は、熱可塑性高分子マトリックスの融点以上の温度（好ましくは融点+5～40℃の温度）で行えればよい。具体的には公知の方法によればよく、ミル等で5～90分程度混練すればよい。また、あらかじめ熱可塑性高分子と低分子有機化合物とを溶融混合または溶媒中で溶解し混合してもよい。そして、この混練物にシラン系カップリング剤を添加して架橋処理する。

【0048】シラン系カップリング剤は、脱アルコールおよび脱水により縮合可能であり、無機酸化物と化学結合可能なアルコキシ基と、有機材料と親和性をもつか、化学結合するビニル基または（メタ）アクリロイル基とを分子中に有する。シラン系カップリング剤としては、C=C結合含有トリアルコキシシランが好ましい。

【0049】アルコキシ基は炭素数が少ない方が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。C=C結合を含有する基は、ビニル基または（メタ）アクリロイル基であり、ビニル基が好ましい。これらの基は直接Siに結合していても、炭素数1～3の炭素鎖を介してSiに結合していてもよい。

【0050】シラン系カップリング剤は、常温で液体で

あるものが好ましい。

【0051】シラン系カップリング剤としては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、マー（メタ）アクリロキシプロビルトリメトキシシラン、マー（メタ）アクリロキシプロビルトリエトキシシラン、マー（メタ）アクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、マー（メタ）アクリロキシプロビルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。中でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。

【0052】カップリング処理は、熱可塑性高分子マトリックス、低分子有機化合物、導電性粒子の混練物中に、熱可塑性高分子と低分子有機化合物の合計重量の0.1～5重量%のシラン系カップリング剤を滴下し、よく混合した後、水架橋する。カップリング剤がこれより少量の場合は架橋処理の効果が小さくなり、多量の場合はその効果に変化が見られなくなつてくる。ビニル基をもつシラン系カップリング剤を用いる場合は、カップリング剤の5～20重量%の有機過酸化物、例えば、2,2-ジ-（t-ブチルバーオキシ）ブタン、ジクミルバーオキサイド、1,1-ジ- t-ブチルバーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等とともに混入させ、ビニル基を介して有機物、つまり熱可塑性高分子と低分子有機化合物とにグラフト化を行う。シラン系カップリング剤の添加は、熱可塑性高分子と低分子有機化合物と導電性粒子とが十分均一に混練された後に行う。

【0053】混練物は所定の厚さのシート形状にプレス成型し、水の存在下で架橋処理を行う。具体的には、触媒としてジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート、酢酸スズ、オクト酸スズ、オクト酸亜鉛などの金属カルボキシレートを用い、温水中で6～8時間成形体を浸漬して行う。また、触媒をサーミスタ素体に混練し、高温高湿度下において架橋を行うこともできる。触媒としては、中でもジブチルスズジラウレートを用いることが好ましい。架橋温度は、繰り返し動作等の特性の安定性を高めるために、低分子有機化合物の融点以下で行うことが好ましい。そして、架橋処理した後、成形体を乾燥し、Cu、Ni等の金属電極を熱圧着してサーミスタ素子とする。

【0054】本発明の有機質正特性サーミスタは、非動作時における初期抵抗が低く、その室温比抵抗値は10<sup>-2</sup>～10Ω cm程度であり、動作時における抵抗の立ち上がりが急峻であり、非動作時から動作時にかけての抵抗変化率が6桁以上と大きい。また、80℃80%RHで500時間（東京では20年以上、那覇では10年以上の湿度寿命）以上経過してもその特性はほとんど劣化しない。

【0055】また、本発明の有機質サーミスタには、高

分子マトリックス、低分子有機化合物の熱劣化を防止するためには酸化防止剤を混入することもでき、フェノール類、有機イオウ類、フォスファイト類（有機リン系）などが用いられる。

【0056】また、良熱導電性添加物として、特開昭57-12061号公報に記載されている窒化ケイ素、シリカ、アルミナ、粘土（雲母、タルク等）、特公平7-77161号公報に記載されているシリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ベリリア、セレン、特開平5-217711号公報に記載されている無機窒化物、酸化マグネシウム等を添加してもよい。

【0057】耐久性向上のために、特開平5-226112号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化鉛、特開平6-68963号公報に記載されている高比誘電率の無機固体、具体的には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等を添加してもよい。

【0058】耐電圧改善のために、特開平4-74383号公報に記載されている炭化ホウ素等を添加してもよい。

【0059】強度改善のために、特開平5-74603号公報に記載されている水和チタン酸アルカリ、特開平8-17563号公報に記載されている酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ等を添加してもよい。

【0060】結晶核剤として、特公昭59-10553号公報に記載されているハロゲン化アルカリ、メラミン樹脂、特開平6-76511号公報に記載されている安息香酸、ジベンジリデンソルビトール、安息香酸金属塩、特開平7-6864号公報に記載されているタルク、ゼオライト、ジベンジリデンソルビトール、特開平7-263127号公報に記載されているソルビトール誘導体（ゲル化剤）、アスファルト、さらには、リン酸ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ナトリウム等を添加してもよい。

【0061】アーク調節制御剤としては、特公平4-28744号公報に記載されているアルミナ、マグネシア水和物、特開昭61-250058号公報に記載されている金属水和物、炭化ケイ素等を添加してもよい。

【0062】金属害防止剤として、特開平7-6864号公報に記載されているイルガノックスMD1024（チバガイギー製）等を添加してもよい。

【0063】また、難燃剤として、特開昭61-239581号公報に記載されている三酸化二アンチモン、水酸化アルミニウム、特開平5-74603号公報に記載されている水酸化マグネシウム、さらには、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル）プロパン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のハロゲンを含有する有機化合物（重合体を含む）、リン酸アンモ

ニウム等のリン系化合物等を添加してもよい。

【0064】これら以外にも、硫化亜鉛、塩基性炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミノシリケート粘土（雲母、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト等）、ガラス粉、ガラスフレーク、ガラス繊維、硫酸カルシウム等を添加してもよい。

【0065】これらの添加剤は、高分子マトリックス、低分子有機化合物および導電性粒子の合計重量の25重量%以下であることが好ましい。

【0066】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに示し、本発明を具体的に説明する。

<実施例1>高分子マトリックスとして高密度ポリエチレン（日本ポリケム製、商品名HY540；MFR1.0 g/10 min、融点135°C）、低分子有機化合物としてマイクロクリスタリンワックス（日本精蝶社製、Hi-Mic-1080；融点83°C）、導電性粒子としてフィラメント状ニッケルパウダ（INC-O社製、商品名Type 255ニッケルパウダ）を用いた。導電性粒子の平均粒径は2.2~2.8 μm、見かけの密度は0.5~0.65 g/cm³、比表面積は0.68 m²/gである。

【0067】高密度ポリエチレンと、その4倍重量のニッケルパウダとをミル中、150°Cで5分間混練した。そして、高密度ポリエチレンの1.5倍重量のワックスと、ワックスの4倍重量のニッケルパウダとをさらに加えて混練した。シラン系カップリング剤として、ポリエチレンとワックスの合計重量の1.0重量%のビニルトリエトキシシラン（信越化学工業製、製品名KBE1003）と、有機過酸化物として、ビニルトリエトキシシランの20重量%の2,2-ジ-(*t*-ブチルバーオキシ)ブタン（化薬アクゾ製、製品名トリゴノックスD-T50）とを混練物中に滴下し、60分間混練した。

【0068】この混練物を150°Cで厚さ1.1 mmのシート状に熱プレス機で成形した。そして、このシートをジブチルスズジラウレート（東京化成製）20重量%乳濁水液に浸漬し、65°Cで8時間架橋処理を行った。

【0069】この架橋処理したシートを乾燥後、両面を厚さ30 μmのNi箔電極で挟み、熱プレス機を用いて150°CでシートにNi箔を圧着し、全体で厚さ1 mmの成型品を得た。そして、これを直径10 mmの円盤状に打ち抜き、サーミスタ素子を得た。このサーミスタ素子の断面図を図1に示す。図1に示されるように、サーミスタ素子はNi箔から形成された電極1間に、低分子有機化合物と高分子マトリックスと導電性粒子とを含む混練成型シートであるサーミスタ素子1を挟み込んだものである。

【0070】この素子を恒温槽内で加热、冷却し、所定の温度で、4端子法で抵抗値を測定して温度-抵抗曲線

を得た。この結果を図2に示す。

【0071】室温(25°C)抵抗値は $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $1.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $1.6 \times 10^5 \Omega$ ( $1.3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は7.9桁であった。

【0072】この素子を、80°C 80%RHに設定した恒温恒湿槽に放置して加速試験を行った。各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率を図3に示す。500時間後の室温(25°C)抵抗値は $5.3 \times 10^{-3} \Omega$ ( $4.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )、抵抗変化率は7.2桁であり、室温抵抗値、抵抗変化率はほとんど変化せずに十分なPTC特性が保たれていた。

【0073】80°C 80%RH、500時間の加速試験は、絶対湿度換算で、東京では20年以上、那覇では10年以上の湿度寿命に相当する。絶対湿度換算について、80°C 80%RH条件下での寿命から25°C 60%RH条件下での寿命への計算を例にして説明する。80°C 80%RHの絶対湿度は $232.5 \text{ g/m}^3$ 、25°C 60%RHの絶対湿度は $13.8 \text{ g/m}^3$ である。加速定数は2として、次の計算式で求める。

$$(232.5 / 13.8)^2 = 283.85$$

この場合、80°C 80%RH条件下での寿命が500hrであれば、25°C 60%RH条件下での寿命は

$$500\text{hr} \times 283.85 = 141925\text{hr} \approx 5914\text{日} \approx 16.2\text{年}$$

となる。東京、那覇の湿度は、月々の平均相対湿度を絶対湿度換算し、その合計を年間の湿度とした。

【0074】<実施例2>低分子非水溶性有機化合物としてバラフィンワックス(日本精蝶社製、商品名HNP-10、融点75°C)を用いた他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験を行った。

【0075】この素子の室温(25°C)抵抗値は $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $1.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $7.7 \times 10^5 \Omega$ ( $6.0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は9.6桁であった。

【0076】80°C 80%RH加速試験では、500時間後の室温抵抗値は $6.2 \times 10^{-3} \Omega$ ( $4.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )、抵抗変化率は8.7桁であり、室温抵抗値、抵抗変化率はほとんど変化せずに十分なPTC特性が保たれていた。

【0077】<実施例3>高分子マトリックスとして高密度ポリエチレン(日本ボリケム製、商品名HY420; MFR 0.4g/10min、融点134°C)を用いた他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験を行った。

【0078】この素子の室温(25°C)抵抗値は $4.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $3.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $6.0 \times 10^5 \Omega$ ( $4.7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は7.2桁であった。

$\times 10^{-3} \Omega$ ( $3.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $6.0 \times 10^5 \Omega$ ( $4.7 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は7.2桁であった。

【0079】80°C 80%RH加速試験では、500時間後の室温抵抗値は $7.5 \times 10^{-3} \Omega$ ( $5.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )、抵抗変化率は6.5桁であり、室温抵抗値、抵抗変化率はほとんど変化せずに十分なPTC特性が保たれていた。

【0080】<比較例1>シラン系カップリング剤と有機過酸化物とを加えず、架橋処理を行わなかった他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。

【0081】実施例1と同様にしてこのサンプルの温度-抵抗曲線を得た。この素子の室温(25°C)抵抗値は $3.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $2.4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $8.2 \times 10^5 \Omega$ ( $6.4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は7.4桁であった。

【0082】実施例1と同様にして、80°C 80%RHでこの素子の加速試験を行った。各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率を図4に示す。500時間後の室温抵抗値は $3.4 \times 10^{-2} \Omega$ ( $2.7 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ )で初期値から10倍以上増加し、抵抗変化率は5.4桁に減少した。

【0083】<比較例2>シラン系カップリング剤と有機過酸化物とを加えず、架橋処理を行わなかった他は実施例2と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験を行った。

【0084】この素子の室温(25°C)抵抗値は $2.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $1.6 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $8.0 \times 10^5 \Omega$ ( $6.3 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )となり、抵抗変化率は10.6桁であった。

【0085】80°C 80%RH加速試験では、500時間後の室温抵抗値は $7.7 \Omega$ ( $60.5 \Omega \text{ cm}$ )、抵抗変化率は7.1桁であり、室温抵抗値、抵抗変化率ともに著しい劣化が見られた。

【0086】<比較例3>高分子マトリックスとして低密度ポリエチレン(日本ボリケム製、商品名LC500; MFR 4.0g/10min、融点106°C)を用いた他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験を行った。

【0087】この素子の室温(25°C)抵抗値は $3.0 \times 10^{-3} \Omega$ ( $2.4 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )で、80°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $1.0 \times 10^6 \Omega$ ( $7.8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ )以上となり、抵抗変化率は11桁以上であった。

【0088】80°C 80%RH加速試験では、100時

間後の最大抵抗値は $1.0 \times 10^9 \Omega$ 以上であったが、室温抵抗値は $7.0 \times 10^{-1} \Omega$  ( $5.5 \Omega \text{ cm}$ ) で著しく増加した。

【0089】<比較例4>高分子マトリックスとして高密度ポリエチレン(日本ボリケム製、商品名HJ360; MFR 6.0 g/10 min、融点131°C)を用いた他は実施例1と同様にしてサーミスタ素子を得た。そして、実施例1と同様にして温度-抵抗曲線を得、加速試験を行った。

【0090】この素子の室温(25°C)抵抗値は $3.8 \times 10^{-3} \Omega$  ( $3.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ) で、75°C付近で抵抗の急激な上昇が見られ、最大抵抗値は $8.0 \times 10^{-1} \Omega$  ( $6.3 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ ) となり、抵抗変化率は9.\*

表1

\* 3桁であった。

【0091】80°C 80%RH 加速試験では、500時間後の室温抵抗値は $6.4 \times 10^{-3} \Omega$  ( $5.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ) であり変化しなかったが、温度上昇とともに抵抗値が増加するものの初期に見られた明確な抵抗値の転移点が認められず、75°Cでの抵抗値は $1.3 \times 10^{-1} \Omega$ 、室温からの変化率は1.3桁であった。

【0092】実施例1~3、比較例1~4の加速試験前後の室温抵抗値、抵抗変化率を表1にまとめる。なお、高分子マトリックスのメルトフローレート(MFR)、低分子有機化合物の融点mpを併記する。

【0093】

【表1】

	高分子マトリックス	低分子有機化合物(mp)	シラン 架橋	室温抵抗値(Ω)		抵抗変化率(桁)	
				初期値	加速試験後	初期値	加速試験後
実施例1	高密度ポリエチレン(MFR=1.0)	マイクロクリスタリンワックス(83°C)	有	$2.0 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-3}$	7.9	7.2
実施例2	高密度ポリエチレン(MFR=1.0)	ペラフィンワックス(75°C)	有	$2.0 \times 10^{-3}$	$6.2 \times 10^{-3}$	9.6	8.7
実施例3	高密度ポリエチレン(MFR=0.4)	マイクロクリスタリンワックス(83°C)	有	$4.0 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$	7.2	6.5
比較例1	高密度ポリエチレン(MFR=1.0)	マイクロクリスタリンワックス(83°C)	無	$3.0 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	7.4	5.4
比較例2	高密度ポリエチレン(MFR=1.0)	ペラフィンワックス(75°C)	無	$2.0 \times 10^{-3}$	7.7	10.6	7.1
比較例3	低密度ポリエチレン(MFR=4.0)	マイクロクリスタリンワックス(83°C)	有	$3.0 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-1}*$	11以上	9以上*
比較例4	高密度ポリエチレン(MFR=6.0)	マイクロクリスタリンワックス(83°C)	有	$3.8 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$	9.9	-

\* 100時間後

【0094】実施例1~3において、シラン系カップリング剤にビニルトリメトキシシランを用いても、それぞれ、ビニルトリエトキシシランを用いた実施例1~3と同等の結果が得られた。また、アーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシプロビルトリエトキシシランを用いても同様の効果が得られた。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、十分低い室温抵抗が得られ、動作時と非動作時の抵抗変化率が大きく、100°C未満で動作し、温度-抵抗曲線のヒステリシスが小さく、動作温度の調整が容易であり、しかも、特性安定性が高い有機質正特性サーミスタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

\* 【図1】有機質正特性サーミスタ素子の概略断面図である。

30 【図2】実施例1のサーミスタ素子の温度-抵抗曲線である。

【図3】実施例1のサーミスタ素子の80°C 80%RH 加速試験の各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率である。

【図4】比較例1のサーミスタ素子の80°C 80%RH 加速試験の各放置時間における室温抵抗と抵抗変化率である。

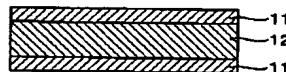
【符号の説明】

11 電極

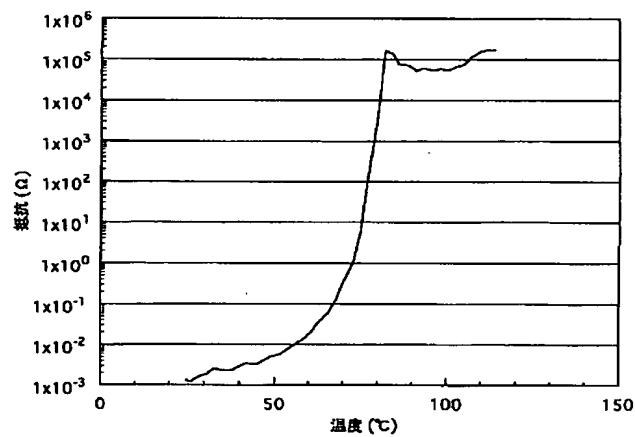
40 12 サーミスタ素体

※

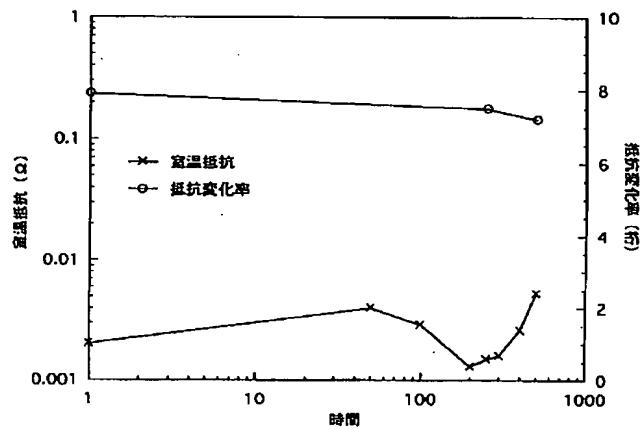
【図1】



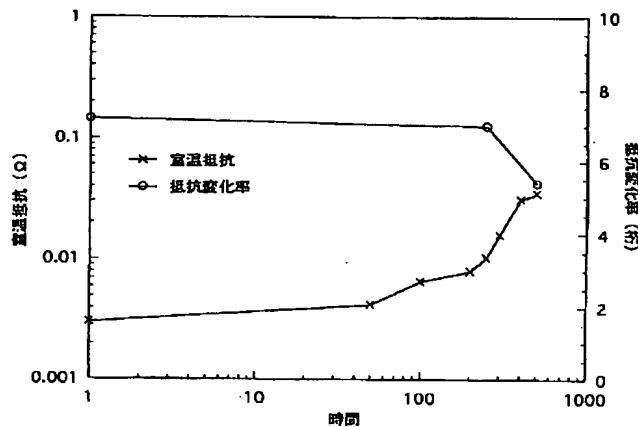
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.?

C 08 L 23/02  
G 01 K 7/22

識別記号

F I  
C 08 L 23/02  
G 01 K 7/22

マークコード(参考)

N